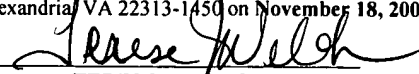




IFW

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage, as first class mailing an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on November 18, 2004.

  
TERESE J. WELCH

**PATENT APPLICATION  
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN THE APPLICATION OF  
HITOSHI SHIRASAKA

DOCKET NO.: HOKUSHIN-3II

SERIAL NO.: 10/759,851

EXAMINER: UNKNOWN

FILED: JANUARY 16, 2004

ART UNIT: 1714

TITLE: METHOD FOR PRODUCING OIL-RESISTANT ELASTOMER AND OIL-  
RESISTANT MEMBER

WILMINGTON, DE

DATE: November 18, 2004

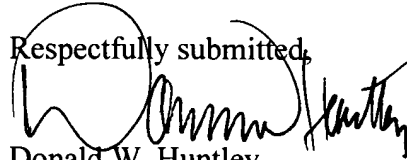
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patent  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

A certified copy of Japanese Application No. 2000-369701 is submitted herewith in support of applicant's priority claim under 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,



Donald W. Huntley  
Attorney for Applicant  
Registration No. 24,673  
Telephone: 302-426-0610

tjw

Enclosure

L:\clients\Kurihara\Hokushin-3II\documents\Submission of Priority Documents.doc

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2000年12月 5日  
Date of Application:

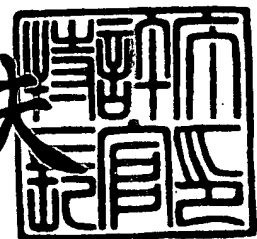
出願番号 特願2000-369701  
Application Number:  
ST. 10/C]: [JP2000-369701]

願人 北辰工業株式会社  
Applicant(s):

2004年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT  
BEST AVAILABLE COPY

出証番号

出証特2004-3020124

【書類名】 特許願

【整理番号】 00046

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/42

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区尻手 2 丁目 3 番 6 号 北辰工業株式会社内

    【氏名】 白坂 仁

【特許出願人】

    【識別番号】 000242426

    【氏名又は名称】 北辰工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100101236

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042309

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9706840

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エラストマー部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルジオールとジイソシアネートで重付加させることにより得られるポリウレタンからなるエラストマー部材において、

前記ポリウレタンにおけるエステル基濃度が 25%以上 35%未満であり、前記ポリウレタンにおけるウレタン基濃度が 7%以上 12%未満であることを特徴とするエラストマー部材。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記ポリエステルジオールが、ポリε-カプロラクトンジオールであることを特徴とするエラストマー部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車部品をはじめとする各種輸送機器、産業機械類に用いられるエラストマー部材に関し、特にホース、Ｏリング、パッキンなど耐油性を必要とする用途に有用なものである。

【0002】

【従来の技術】

一般にガソリンやグリースなどの炭化水素系油脂類に対し耐油性を有するエラストマーとしてアクリロニトリル－ブタジエンゴム（NBR）、水素化アクリロニトリル－ブタジエンゴム（HNBR）、多硫化ゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、フッ素ゴムなどが用いられている。これらの分子構造に共通していることは、主鎖または側鎖に窒素、酸素、硫黄、ハロゲンなどの分子（極性基）を含むことである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

これらのゴム部材より得られるエラストマーは耐油性を発現するものの、その他のエラストマーとしての性質に欠ける物が多い。これらは上記の分子構造に基づく本質的な性質によると考えられる。例えば、ニトリルなどの極性基を導入す

ることにより、分子運動性が悪くなり、ゴム弾性が低下し低温特性も悪くなる。主鎖に酸素や硫黄を導入した場合には、分子運動性は維持されるが強度に劣るといように、耐油性と強度、耐寒性、耐熱性、ゴム弾性などの基本的な物性は両立させることが極めて困難であった。

#### 【0004】

本発明はこのような事情に鑑み、高強度でありながら耐寒性、耐熱性、ゴム弾性のバランスが取れた上でさらに耐油性を付与させたエラストマー部材を提供することを課題とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、極めて限定された組成を有するポリエステルポリウレタンからなるエラストマー部材が前記課題を解決し得ることを見だし、本発明を完成させた。

#### 【0006】

かかる本発明の第1の態様は、ポリエステルジオールとジイソシアネートで重付加させることにより得られるポリウレタンからなるエラストマー部材において、前記ポリウレタンにおけるエステル基濃度が25%以上35%未満であり、前記ポリウレタンにおけるウレタン基濃度が7%以上12%未満であることを特徴とするエラストマー部材にある。

#### 【0007】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記ポリエステルジオールが、ポリε-カプロラクトンジオールであることを特徴とするエラストマー部材にある。

#### 【0008】

本発明では、ポリエステルジオールとジイソシアネートとの重付加により得られるポリウレタンにおいて、ポリエステルの組成を限定することにより、高強度でありながら、耐寒性、耐熱性、ゴム弾性のバランスを高度に両立した上で更に耐油性を付与したエラストマー部材を得ることができる。

#### 【0009】

ここで用いられるポリエステルジオールの例としてはエチレングリコール、1, 4-ブチレングリコールなどの炭素数が2から9までの直鎖グリコールを開始剤として $\epsilon$ -カプロラク톤を付加したポリ $\epsilon$ -カプロラクトンジオール、炭素数が2から9までの直鎖グリコールと炭素数2から8までの直鎖二塩基酸との重縮合により得られるポリエステルジオールなどが挙げられる。

#### 【0010】

ポリエステルジオールと反応させるジイソシアネートとしては、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート (TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、パラフェニレンジイソシアネート (PPDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート (NDI)、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート (TODI)などを挙げるができる。

#### 【0011】

本発明のエラストマー部材を構成するポリウレタンとして特に好ましいのはポリ $\epsilon$ -カプロラクトンジオールとMDIとによるものである。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、これに限定されるものではない。なお、耐油性ゴムとして一般的に用いられているNBRおよびHNBRを比較例として性能を比較した。

#### 【0013】

##### (実施例1)

1, 4-ブチレングリコールを開始剤として $\epsilon$ -カプロラク톤を付加し、水酸基価110のポリエステルジオールを得た。さらに水酸基と等モルのイソシアネートに相当するMDIと重付加反応を行いポリウレタンゴムを得た。ポリウレタンゴムにおけるエステル基濃度は29%であり、ウレタン基濃度は9.5%であった。

#### 【0014】

このポリウレタンゴム100重量部に対し、2重量部のジクミルパーオキサイド (パークミルD: 日本油脂(株)製) を添加し、160℃で20分間プレス成

形を行い、エラストマーを得た。

【0015】

(比較例1)

市販のHNBR（結合アクリロニトリル量36%、ヨウ素価28g/100g、商品名Zetpol 1020：日本ゼオン（株）製）を用いた以外は同様の操作でエラストマーを得た。

【0016】

(比較例2)

市販のNBR（結合アクリロニトリル量50%、商品名Nipol DN003：日本ゼオン（株）製）を用いた以外は同様の操作でエラストマーを得た。

【0017】

(比較例3)

市販のNBR（結合アクリロニトリル量35%、商品名N230S：日本合成ゴム（株）製）を用いた以外は同様の操作でエラストマーを得た。

【0018】

(比較例4)

市販のNBR（結合アクリロニトリル量18%、商品名Nipol DN401L：日本ゼオン（株）製）を用いた以外は同様の操作でエラストマーを得た。

【0019】

(試験例1)

実施例1および比較例1～4のエラストマー試料について一般物性を評価した結果を表1に示す。硬度（JIS A）はJIS K6253により、反発弾性（%）はJIS K6255により、永久圧縮ひずみ（%）はJIS K6262により、破断強度（MPa）はJIS 6251により、破断伸び（%）はJIS K6251によりそれぞれ測定した。

【0020】

実施例1の試料は非常に高い強度を示した。比較例1～4のNBRではニトリル量が増加するにつれてガラス転移点が高温側に移動し、耐寒性が悪化している様子が観察される。実施例1のガラス転移点は中高ニトリル（比較例1及び3）

より低く、低ニトリル（比較例 4）に近い。ゴム弾性の指標となる反発弾性において、実施例 1 は高い値を示している。NBR ではガラス転移点と同様に、ニトリル量に依存している様子が観察される。

## 【0021】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
結合アクリロトリル量 (%)	—	36	50	35	18
硬度 (JIS A)	54	50	52	53	58
反発弾性 (%)	73	69	10	57	80
永久圧縮ひずみ (%)	8	17	7	2	破壊
破断強度 (MPa)	12.3	8.4	7.2	2.8	1.1
破断伸び (%)	600	630	490	190	20
ガラス転移点 (°C)	-38	-29	-4	-26	-46

## 【0022】

## (試験例 2)

実施例 1 および比較例 1～4 について、耐油性の評価を行った結果を表 2 に示す。潤滑油に対する耐油性は、ASTM No 3 油中に、100℃で 72 時間浸漬した後の物性を評価し、燃料油に対する耐油性は、FUEL C（イソオクタン／トルエン＝50／50 Vol. %）中に、40℃で 72 時間浸漬した後の物性を評価した。尚、硬度 (JIS A)、破断強度及び破断伸びは試験例 1 と同様に、重量増加率 (%) は、JIS K6258 により測定した。

## 【0023】

潤滑油に対応する ASTM No 3 および燃料油に対応する FUEL C の双方について、実施例 1 は比較例 1、3 の中高ニトリルより遙かに優れ、比較例 2 の極高ニトリルに迫る耐油性を示した。

## 【0024】

また、比較例 1～4 の NBR ではニトリル量が増加するに従い膨潤率は低下するが、耐寒性の指標であるガラス転移点は上昇するため、耐寒性と耐油性は両立



しない。一方、実施例 1 では低いガラス転移温度を維持しながら優れた耐油性を示している。

# 【0025】

【表 2】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
潤滑油	硬度(JIS A)	46	40	54	53	57
	破断強度(MPa)	13.4	3.3	3.4	1.7	破壊
	破断伸び(%)	460	370	260	100	破壊
	重量増加率(%)	6.9	21.4	1.2	18.9	49
燃料油	硬度(JIS A)	44	33	40	50	45
	破断強度(MPa)	8.2	3.3	2.4	破壊	破壊
	破断伸び(%)	410	440	260	破壊	破壊
	重量増加率(%)	32.9	64.7	31.2	55.5	100

# 【0026】

(実施例 2)

実施例 1 で得たポリウレタンゴム 100 重量部に対し、カーボンブラック (Seast SO: 東海カーボン (株) 製) を 20 重量部、老化防止剤として Stabaxol P (住友バイエルウレタン (株) 製) を 1.5 重量部、架橋剤としてパークミル D (日本油脂 (株) 製) を 2 重量部添加し、160℃で 20 分間のプレス成形によりエラストマー試料を作製した。

# 【0027】

(比較例 5～8)

比較例 1～4 のポリマーに対し、実施例 2 と同様の配合でコンパウンドを作製し、架橋エラストマーを得た。ただし、老化防止剤としてアンテージ RD (川口化学社製) を 1.5 重量部配合した。

# 【0028】

(試験例 3)

実施例 2 および比較例 5～8 について一般物性を評価し、この結果を表 3 に示

す。硬度（J I S A）、反発弾性、永久圧縮ひずみ、破断強度及び破断伸びはそれぞれ試験例 1 と同様に測定した。

#### 【0029】

比較例 5～8 の N B R 系エラストマーはカーボンブラックによる補強効果が顕著に観察されるが、強度は実施例 2 には及ばないことが認められた。

#### 【0030】

【表 3】

	実施例 2	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
硬度（J I S A）	6 4	5 8	6 3	6 0	6 2
反発弾性（%）	7 1	6 3	8	4 9	7 3
永久圧縮ひずみ（%）	1 3	1 4	1 5	3	2
破断強度（M P a）	2 9 . 1	2 5 . 2	2 0 . 3	1 0 . 6	4 . 5
破断伸び（%）	4 9 0	8 0 0	6 0 0	2 5 0	1 5 0

#### 【0031】

（試験例 4）

実施例 2 および比較例 5～8 について 150℃における耐熱老化特性を評価した。表 4 は老化試験後の物性保持率を表したものである。表 4 には、150℃で 72 時間保持した後の物性と、150℃で 168 時間保持した後の物性を示す。尚、硬度（J I S A）、破断強度及び破断伸びはそれぞれ試験例 1 と同様に測定した。

#### 【0032】

比較例 5～8 の N B R 系エラストマーは硬度変化が大きく、初期物性から大きく変化している。ブタジエンに起因する残存二重結合を水素添加した H N B R （比較例 5）は良好な物性保持を示すが、実施例 2 は更に良好な物性保持率を示していることが認められた。

#### 【0033】

【表 4】

		実施例 2	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
150℃ 72hr	硬度(JIS A)	63	62	96	81	85
	破断強度(MP a)	26.4	23.7	12.1	6.9	2.4
	破断伸び(%)	440	510	80	70	10
150℃ 168hr	硬度(JIS A)	60	65	99	99	97
	破断強度(MP a)	18.2	14.7	16	7.3	4.3
	破断伸び(%)	360	280	10	4	1

【0034】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、ニトリルゴムおよび水素添加ニトリルゴムでは達成困難であった耐寒性を維持しながら優れた耐油性を発現させることが可能であり、高強度、高いゴム弾性などエラストマーに要求される特性を高度にバランスさせたエラストマー部材を得ることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度でありながら耐寒性、耐熱性、ゴム弾性のバランスが取れた上でさらに耐油性を付与させたエラストマー部材を提供する。

【解決手段】 ポリエステルジオールとジイソシアネートで重付加させることにより得られるポリウレタンからなるエラストマー部材において、前記ポリウレタンにおけるエステル基濃度が 2 5 % 以上 3 5 % 未満であり、前記ポリウレタンにおけるウレタン基濃度が 7 % 以上 1 2 % 未満とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 6 9 7 0 1
受付番号	5 0 0 0 1 5 6 5 4 7 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 1 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年12月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 0 - 3 6 9 7 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 4 2 4 2 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市鶴見区尻手 2 丁目 3 番 6 号

氏 名

北辰工業株式会社